

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 05 347 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁸:
B 01 J 37/00
B 01 J 37/04
B 01 J 37/08
// B 01 J 23/80,21/04,
23/88,21/06

⑳ Aktenzeichen: 195 05 347.8
㉔ Anmeldetag: 17. 2. 95
㉕ Offenlegungstag: 7. 9. 95

DE 195 05 347 A 1

③0 Innere Priorität: ③2 ③3 ③1
02.03.94 DE 44 06 788.7

㉚ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉚ Erfinder:
Neth, Norbert, Dr., 67240 Bobenheim-Roxheim, DE;
Roos, Hans, Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE; Miesen,
Ernest, Dr., 67069 Ludwigshafen, DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Katalysator-Tabletten mit hoher mechanischer Festigkeit

⑤7 Verfahren zur Herstellung von Katalysator-Tabletten mit hoher mechanischer Festigkeit, indem man dem zu tablettierenden Material ein Metallpulver oder ein Pulver aus einer Metall-Legierung mit einer Korngröße von 20 bis 500 µm zugesetzt und die Tablettierung bei Temperaturen von 0 bis 180°C durchgeführt.

DE 195 05 347 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 07. 95 508 036/473

5/29

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Katalysator-Tabletten mit hoher mechanischer Festigkeit aus dem zu tablettierenden Material und einem Metallpulver oder einem Pulver aus einer Metall-Legierungen mit einer Korngröße von 20 bis 500 μm und einer Tablettierungstemperatur bis 180°C.

Zu den wichtigsten Eigenschaften eines Katalysators gehört eine ausreichende Lebensdauer. Diese Katalysatorlaufzeit wird von zahlreichen Einflüssen bestimmt. Vielfach tritt unter Reaktionsbedingungen eine Alterung, Vergiftung oder Rekristallisation ein, so daß die katalytische Aktivität nachläßt und daher ein Katalysatorwechsel erforderlich wird.

In vielen anderen Fällen führt jedoch ein Anwachsen des Druckverlustes im Reaktor zum Abstellen und Neufüllen einer Anlage. In diesen Fällen ist häufig Katalysatorzerfall die Ursache für kurze Laufzeiten von Katalysatoren.

Eine der am häufigsten angewendeten Methoden zur Herstellung von Katalysator-Formkörpern ist die Tablettierung. Sie erfolgt durch Verpressen der Katalysatorpulver, denen ein Gleitmittel (z. B. Graphit oder Stearinsäure) zugesetzt wurde, mit Hochdruckpressen, die heute meist als Rundläufer-Tablettenpressen ausgeführt sind. Dabei lassen sich aus den Katalysatorvorstufen nicht immer Tabletten mit ausreichender Stabilität herstellen. Zur Verbesserung der mechanischen Festigkeit werden daher in manchen Fällen vor der Tablettierung noch Binder, wie z. B. Ton zugemischt [C.N. Satterfield "Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice" 2.Ed. New York 1991, Seite 97, I.P. Muchlenov "Technologie der Katalysatoren, Leipzig (1976) S.121 bis 122].

Aus der DE-A-34 06 185 ist bekannt, daß man zur Erreichung ausreichend fester Tabletten aus pyrogen hergestelltem SiO_2 , Al_2O_3 oder ZrO_2 Glasurfrittenpulver in Anteilen von 15 bis 90% zugibt und die erhaltenen Tabletten bei 700°C tempert.

Aus der DE-A-27 23 520 ist die Herstellung von hochfesten Konvertierungskatalysatoren durch Zusatz von 30 bis 70% tonerdehaltigem Zement, insbesondere Secarzement (Calciumaluminat) bekannt. Dadurch wird eine Verdoppelung der Festigkeitswerte bei den nach der Reaktion ausgebauten Katalysatoren erreicht. Der Umsatz ist jedoch nicht befriedigend. Außerdem erfordert diese Herstellungsmethode besondere Einrichtungen zur hydraulischen Aushärtung der Zementkatalysatoren.

Alle diese Methoden arbeiten mit oxidischen oder silikatischen Zusätzen, die die katalytische Aktivität beeinflussen können, da sie zahlreiche Fremdbestandteile enthalten, die z. T. in hohen Prozentsätzen zugegeben werden.

Aus der DE-A-21 48 837 ist ein Tablettierverfahren für Abgaskatalysatoren bekannt, die aus Manganoxiden und Bleioxiden oder Bismutoxiden bestehen. Diese Katalysatoren werden unter Erhitzen auf 200 bis 700°C verpreßt. Durch Zusätze von Metallpulvern (ca. 5 bis 40 Gew.-% für $\text{MnO}_2/\text{Pb}_3\text{O}_4$ und ca. 5 bis 60 Gew.-% für $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$) kann eine starke Erhöhung der Festigkeit der Preßlinge erzielt werden. So tritt für einen $\text{MnO}_2/\text{Pb}_3\text{O}_4$ -Katalysator durch Zusatz von 20 Gew.-% Kupferpulver eine Steigerung der Druckfestigkeit von 200 bis 300 kg/cm^2 auf 400 bis 500 kg/cm^2 und durch Zusatz von 24 Gew.-% Eisenpulver auf 600 bis 700 kg/cm^2 ein (Beispiele 2 und 3). Die Nachteile dieser Methode, die durch die apparativ aufwendige Heißpressung und den starken Verdünnungseffekt durch katalytisch unwirksame Metallpulver gegeben sind, haben eine technische Realisierung verhindert.

Aus der DE-A-26 54 028 und der EP-A-101 584 ist ein Verfahren bekannt, das von bereits reduziertem Kobalt- bzw. Eisenpulver ausgeht, dem Graphit zugemischt wird. Das Pulvergemisch wird gemäß EP-A-101 584 mit einer von Stickstoff durchströmten Tablettiermaschine verpreßt. Diese Methode liefert reduzierte Tabletten hoher Festigkeit, hat jedoch den Nachteil, daß zunächst geeignete Pulver reduziert werden müssen und anschließend die Tablettierung des pyrophoren Materials unter inerten Bedingungen erfolgen muß.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den zuvor genannten Nachteilen abzuweichen.

Demgemäß wurde ein neues und verbessertes Verfahren zur Herstellung von Katalysator-Tabletten mit hoher mechanischer Festigkeit gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man dem zu tablettierenden Material ein Metallpulver oder ein Pulver aus einer Metall-Legierungen mit einer Korngröße von 20 bis 500 μm zugesetzt und die Tablettierung bei Temperaturen von 0 bis 180°C durchführt.

Besonders wirkungsvoll erwies sich der Zusatz von Metallpulvern oder Pulvern aus Metall-Legierungen (Zusatzstoffe), die zusammen mit einem üblichen Gleitmittel wie Graphit, Magnesiumstearat oder Stearinsäure den zu tablettierenden Pulvern zugesetzt wurden. Dabei waren Metallpulvermengen von 3 bis 10 Gew.-% in der Regel ausreichend, um erhebliche Verbesserungen der Festigkeit zu erreichen. Nach intensiver Durchmischung erfolgte die Tablettierung auf einer Excenter- oder Rundläufer-Tablettenpresse. Bei sehr lockeren Katalysatorpulvern ist häufig vor der eigentlichen Tablettierung noch eine Kompaktierung mit anschließender Grobzerkleinerung empfehlenswert.

An die Tablettierung schließt sich in vielen Fällen eine Temperung an, so daß man wasserfeste Katalysator-Tabletten erhält.

Die für eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Katalysatortabletten einsetzbaren Zusatzstoffe sollen möglichst viele der folgenden Eigenschaften erfüllen:

- Unter den Bedingungen der Katalyse sollen die Zusatzstoffe keiner chemischen oder Strukturänderung unterliegen.
- Die Korngröße der Zusatzstoffe soll eine Dimensionierung besitzen, die eine maximale Festigkeitserhöhung bewirkt.
- Die Zusatzstoffe sollen ausreichende Duktilität und Festigkeit zeigen, so daß keine Zerstörung der Teilchen beim Verpressen eintritt.
- Weiterhin soll das zugesetzte Material katalytisch inert sein, so daß keine störenden Nebenprodukte

gebildet werden.

Um Nebenreaktionen zu vermeiden, ist es vorteilhaft, Zusätze zu verwenden, die ohnehin Katalysatorbestandteil sind. So empfiehlt es sich z. B. bei Hydrierkatalysatoren Cu- oder Ni-Pulver zuzusetzen, beziehungsweise bei Konvertierungskatalysatoren Cu- oder Al-Pulver.

In der Regel eignet sich Metallpulver oder Pulver aus Metall-Legierungen mit Korngrößen von 20 bis 500 µm, bevorzugt 20 bis 200 µm, besonders bevorzugt 20 bis 100 µm. Diese sind vielfach in plättchenförmiger Struktur erhältlich und passen sich wegen ihrer hohen Duktilität bei der Verpressung besonders gut den Katalysator-Teilchen an. Durch ihre Plättchenstruktur bewirken sie eine Vernetzung und tragen so zur mechanischen Stabilisierung von Katalysator-Tabletten bei. Ferner eignen sich auch Metallpulver, bestehend aus stäbchen- oder nadelförmigen Teilchen.

Die Metallpulver oder Pulver aus Metall-Legierungen werden in der Regel in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 6 Gew.-% zum zu tablettierenden Material, das bevorzugt metallisch ist, verwendet.

Das zu tablettierende Material und das Metallpulver oder das Pulver der Metallegierung werden in der Regel innig vermischt, wodurch ein mechanisch untrennbares Gemisch entsteht.

Die Tablettierung kann bei Temperaturen von 0 bis 180°C, bevorzugt 10 bis 100°C, besonders bevorzugt 15 bis 40°C, insbesondere 18 bis 30°C wie Raumtemperatur durchgeführt werden.

Als zu tablettierendes Material eignen sich nahezu alle in der heterogenen Katalyse üblichen Systeme, die bevorzugt aus Oxiden, Hydroxiden, Silikaten und auch aus Metallpulvern und deren Gemischen bestehen.

Besonders bevorzugt wird die vorliegende Methode angewendet, wenn der Katalysator für die vorgesehene katalytische Reaktion reduziert werden muß und dadurch eine Gefügelockerung eintritt.

Insbesondere eignet sich die Methode der Festigkeitserhöhung durch Metallpulverzusatz bei Katalysatorpulvern mit einem hohen Anteil an Übergangsmetallverbindungen der I. und der V. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems, jedoch kann auch eine Stabilisierung bei oxidischen oder silikatischen Trägermaterialien wie ZrO_2 , TiO_2 oder Alumosilikaten erreicht werden.

Im Falle der Tieftemperatur-Konvertierungskatalysatoren eignen sich Zusätze von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 7 Gew.-%, besonders 3 bis 5 Gew.-% Al-Pulver. Hier wird bei geringfügigem Aktivitätsverlust eine deutliche Erhöhung der Stirndruckfestigkeit im oxidischen Katalysator und nahezu eine Verdoppelung der Resthärte erzielt.

Auch bei Nickel-Katalysatoren läßt sich der Festigkeitsverlust durch die Zugabe von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 7 Gew.-%, besonders 3,5 bis 6 Gew.-% Metallpulver drastisch vermindern. Die Beispiele 3 und 5 zeigen, daß bei gleichem Preßdruck die Stirndruckfestigkeit durch einen Stabilisator-Zusatz von nur 5 Gew.-% deutlich ansteigt und vor allem der Festigkeitsverlust durch die Reduktion von ca. 36% auf 19 bis 25% sinkt. Als Summe beider Effekte wird nahezu eine Verdoppelung der Festigkeit im reduzierten Katalysator gegenüber dem Vergleich ohne Stabilisator erreicht.

Ein besonders überraschendes Ergebnis wurde durch den Zusatz einer Ni/Al-Legierung erzielt. Bei diesem Katalysator wurde keine Härteverminderung sondern eine Härteerhöhung während der Reduktion beobachtet (Beispiel 4).

Beispiele

Beispiel 1

Ein Katalysatorpulver der Zusammensetzung 40% CuO, 40% ZnO, 20% Al_2O_3 mit ca. 12% Glühverlust (900°C), das für die Herstellung von Tieftemperatur-Konvertierungskatalysator verwendet wird, wurde mit 4 bzw. mit 5% Al-Pulver sowie 3% Graphit gemischt. Das Al-Pulver hatte eine mittlere Korngröße von 76 µm (50%-Wert aus Laser-Diffraktionsmessung) und eine plättchenförmige Struktur. Die Tablettierung erfolgte auf einer Rundläufer-Tablettenpresse zu Preßlingen mit 4,75 mm Durchmesser und 3 mm Höhe. Die Tabletten wurden reduziert und für die Dauer von 50 Stunden bei 30 bar von Konvertierungsgas (3% CO, 67% H_2 , 30% CO_2 , Dampf/Gas = 0,3) durchströmt. Dabei wurde der CO-Umsatz in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen und daraus die katalytische Aktivität bestimmt.

Die mechanischen Daten und die katalytische Aktivität sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel nach: EP-B-205 130, Katalysator 1)

Man verfuhr wie in Beispiel 1, jedoch wurde die Tablettierung ohne Zusatz von Al-Pulver durchgeführt. Die Reduktion und Behandlung mit Konvertierungsgas erfolgte ebenfalls wie in Beispiel 1.

Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

		Beispiel 1 5 Gew.-% Al	Beispiel 1 4 Gew.-% Al	Beispiel 2 ohne Al
Litergewicht	[g/l]	1385	1420	1334
Porosität	[ml/g]	0,23	0,25	0,26
Stirndruckfestigkeit	[N/cm ²]	5039	6407	4498
Seitendruckfestigkeit	[N]	94,8	90,6	98,7
Konvertierungsaktivität	[%]	85	95	100
Ausbauprobe nach Konvertierungstest:				
Stirndruckfestigkeit	[N/cm ²]	2037	1248	626
Seitendruckfestigkeit	[N]	20,7	15,6	9,4

Beispiel 3

Ein Katalysatorpulver bestehend aus 50% NiO, 31,5% ZrO₂, 1,5 Gew.-% MoO₃ und 17 Gew.-% CuO mit 12 Gew.-% Glühverlust (bei 900°C), das für die Herstellung von Hydrierkatalysatoren verwendet wird, wurde mit 5 Gew.-% Cu-Pulver bzw. 5 Gew.-% Ni-Pulver bzw. 5 Gew.-% Fe-Pulver sowie jeweils mit 3 Gew.-% Graphit-Pulver gemischt.

Cu-Pulver: mittlere Korngröße 58 µm plättchenförmig

Ni-Pulver: mittlere Korngröße 30 µm dendritisch

Fe-Pulver: mittlere Korngröße 200 µm stäbchenförmig.

Die Korngrößenbestimmung erfolgte mittels Laser-Diffraktions-Methode.

Die Weiterverarbeitung wurde auf einer Rundläufer-Tablettenpresse zu 4,75 × 3-mm-Tabletten vorgenommen. Diese wurden bei 500°C 3 Stunden getempert.

Zur Prüfung der Tablettenfestigkeit nach der Reduktion wurden die Tabletten unter Normaldruck bei 270°C reduziert. Die Reduktion wurde beendet, sobald am Reaktorausgang kein Wasser mehr auftrat — das war in der Regel nach 12 Stunden der Fall. Dann wurde mit einem N₂/Luft-Gemisch passiviert, so daß die Temperatur 50°C nicht überschritt, und die Tablettenfestigkeit erneut ermittelt. Die Daten sind Tabelle 2 zu entnehmen.

Beispiel 4

Man verfuhr wie in Beispiel 3 und setzte dem Katalysatorpulver 5 Gew.-% einer Ni-Al-Legierung (50 Gew.-% Ni, 50 Gew.-% Al) sowie 3 Gew.-% Graphit zu. Tablettierung, Temperung und Reduktion wurden wie in Beispiel 3 durchgeführt. Es trat eine Festigkeitserhöhung während der Reduktion ein.

Ergebnisse sind Tabelle 2 zu entnehmen.

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel nach: EP-B-394 842, Beispiel Nr. 1)

Man verfuhr wie in Beispiel 3, führte die Pulvermischung jedoch ohne Zugabe eines Metallpulvers aus. Tablettierung, Temperung und Reduktion erfolgten wie in Beispiel 3.

Die Eigenschaften der erhaltenen Tabletten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Bezogen auf die oxidische Form der Katalysatoren						
Beispiel Nr.:		3	3	3	4	5
Zusatzstoffe	[Gew.-%]	5 Cu	5 Ni	5 Fe	5 Ni/Al	ohne
Litergewicht	[g/l]	1655	1696	1700	1640	1500
Porosität	[ml/g]	0,22	0,20	0,20	0,22	0,24
Stirndruck	[N/cm ²]	7046	5397	6258	5236	3263
Seitendruck	[N]	151.1	101.7	127.0	97.8	107.9
Bezogen auf die reduzierte Form der Katalysatoren						
Stirndruck	[N/cm ²]	5257	4369	4590	5539	2159
Festigkeitsverlust	[%]	25	19	26	--	34
Festigkeitsanstieg	[%]	--	--	--	5,8	--
Seitendruck	[N]	117,8	85,1	112,6	---	67,3
Festigkeitsverlust	[%]	22	16	11	---	38
Festigkeitsanstieg	[%]	--	--	--	31	--

* Zusatzstoffe = Metallpulvern oder Pulvern aus Metall-Legierungen

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Katalysator-Tabletten mit hoher mechanischer Festigkeit, **dadurch gekennzeichnet**, daß man dem zu tablettierenden Material ein Metallpulver oder ein Pulver aus einer Metall-Legierungen mit einer Korngröße von 20 bis 500 µm zugesetzt und die Tablettierung bei Temperaturen von 0 bis 180°C durchgeführt.
- Verfahren zur Herstellung von Katalysator-Tabletten mit hoher mechanischer Festigkeit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man dem zu tablettierenden Material 1 bis 10 Gew.-% eines Metallpulvers oder eines Pulvers aus einer Metall-Legierungen zusetzt.
- Verfahren zur Herstellung von Katalysator-Tabletten mit hoher mechanischer Festigkeit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Tablettierung bei Temperaturen von 10 bis 100°C durchgeführt.
- Verfahren zur Herstellung von Katalysator-Tabletten mit hoher mechanischer Festigkeit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Tablettierung bei Temperaturen von 15 bis 40°C durchgeführt.
- Verfahren zur Herstellung von Katalysator-Tabletten mit hoher mechanischer Festigkeit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Tablettierung bei Temperaturen von 18 bis 30°C durchgeführt.
- Verfahren zur Herstellung von Katalysator-Tabletten mit hoher mechanischer Festigkeit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die zugesetzten Stabilisierungsmaterialien plättchenförmige Struktur besitzen.
- Verfahren zur Herstellung von Katalysator-Tabletten mit hoher mechanischer Festigkeit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die zugesetzten Stabilisierungsmaterialien nadelförmige Struktur besitzen.
- Verfahren zur Herstellung von Katalysator-Tabletten mit hoher mechanischer Festigkeit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man dem zu tablettierenden Material ein Metallpulver oder ein Pulver aus einer Metall-Legierungen mit einer Korngröße von 20 bis 200 µm zugesetzt.
- Verfahren zur Herstellung von Katalysator-Tabletten mit hoher mechanischer Festigkeit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man dem zu tablettierenden Material ein Metallpulver oder ein Pulver aus einer Metall-Legierungen mit einer Korngröße von 20 bis 100 µm zugesetzt.

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)